

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-299110

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl. H01F 1/053
B22F 3/00
C22C 33/02
// C22C 38/00

(21)Application number : 2001-102491 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 30.03.2001 (72)Inventor : KATO EIJI
ISHIZAKA TSUTOMU
NAKANE MAKOTO

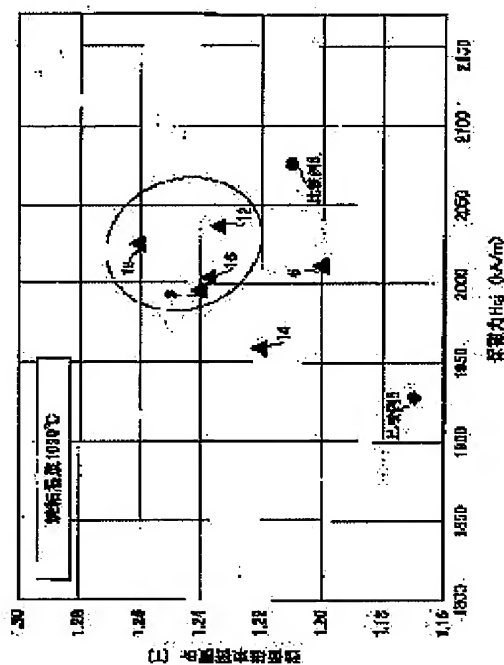
(54) METHOD OF MANUFACTURING RARE-EARTH ELEMENT PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a rare-earth element permanent magnet, that is superior in both coercive force and residual magnetic flux density can be manufactured.

SOLUTION: After a mixture of alloy X powder, composed mainly of R12T14B (where R1, T, and B respectively denote one or more kinds of rare earth elements including Y (Dy is indispensable), one or more kinds of transition metal elements, and boron) and alloy Y powder, composed mainly of R2T (where R2 and T respectively denote one or more kinds of heavy rare-earth elements and one or more kinds of transition metal elements) is obtained, the mixed powder is sintered. The magnetic characteristics of the rare-earth

permanent magnet can be improved, by adjusting the Dy ratio which is the ratio of the content of the heavy rare-earth elements in the alloy X powder to that of the heavy rare-earth elements in the sintered magnet composition to be 0.38-0.99 and R ratio, which is the ratio of the content of the rare-earth elements in the alloy X powder to that of the rare-earth elements, in the sintered magnet composition to be 0.94-1.03.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-299110

(P2002-299110A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
H 0 1 F 1/053		B 2 2 F 3/00	F 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/00		C 2 2 C 33/02	J 5 E 0 4 0
C 2 2 C 33/02		38/00	3 0 3 D
// C 2 2 C 33/00	3 0 3	H 0 1 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-102491 (P2001-102491)

(22) 出願日 平成13年 3 月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋 1 丁目13番 1 号

(72) 発明者 加藤 英治

東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 石坂 力

東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100100077

弁理士 大場 充

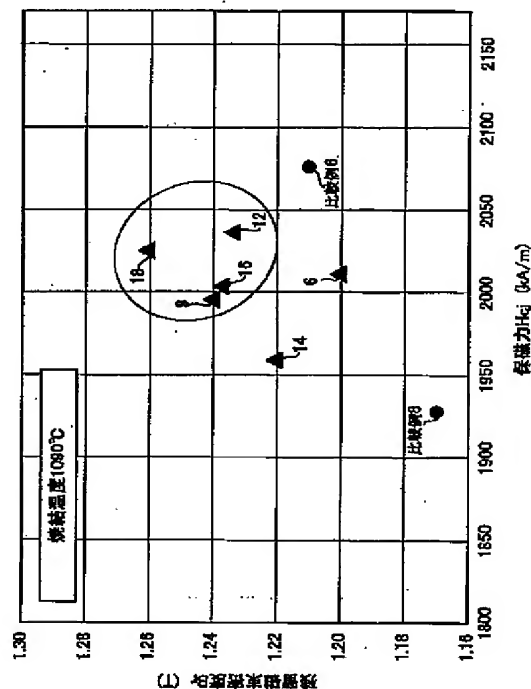
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類永久磁石の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 保磁力および残留磁束密度がともに優れた希土類永久磁石の製造方法を提供する。

【解決手段】 R^1, T_1, B ($R^1, T_1, B: R^1=Y$ を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上 (Dy は必須)、 T = 遷移金属元素の 1 種または 2 種以上、 B = ホウ素) を主体とする X 合金粉末と、 $R^2 T$ ($R^2 T: R^2$ = 重希土類元素の 1 種または 2 種以上、 T = 遷移金属元素の 1 種または 2 種以上) を主体とする Y 合金粉末との混合粉末を得た後、その混合粉末を焼結する。X 合金粉末における重希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における重希土類元素の含有量の比である Dy 比を $0.38 \sim 0.99$ 、X 合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比である R 比を $0.94 \sim 1.03$ とすることによって、高い磁気特性を有する希土類永久磁石を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $R^1_2T_{14}B$ ($R^1_2T_{14}B: R^1=Y$ を含む希土類元素の1種または2種以上 (Dy は必須)、 T =遷移金属元素の1種または2種以上、 B =ホウ素)を主体とするX合金粉末と、 R^2T ($R^2T: R^2$ =重希土類元素の1種または2種以上、 T =遷移金属元素の1種または2種以上)を主体とするY合金粉末との混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を焼結する工程とを含む希土類永久磁石の製造方法において、

前記X合金粉末における重希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における重希土類元素の含有量の比である Dy 比が0.38~0.99であり、かつ前記X合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比である R 比が0.94~1.03であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項2】 前記X合金粉末における重希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における重希土類元素の含有量の比である Dy 比が0.6~0.8であり、かつ前記X合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比である R 比が0.94~0.99であることを特徴とする請求項1に記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項3】 前記Y合金粉末として M ($M=Al, Cu, Sn, Ga, Bi$ および In のうち1種または2種以上)をさらに含むことを特徴とする請求項1または2に記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項4】 焼結後の磁石組成に Dy を1~13wt%含むことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項5】 焼結後の磁石組成の残留磁束密度が1.22T以上であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項6】 焼結後の磁石組成の残留磁束密度が1.22T以上であり、かつ保磁力が1900kA/m以上であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の希土類永久磁石の製造方法。

【請求項7】 $R^1_2T_{14}B$ ($R^1_2T_{14}B: R^1=Y$ を含む希土類元素の1種または2種以上 (Dy は必須)、 T =遷移金属元素の1種または2種以上、 B =ホウ素)を主体とするX合金粉末と、 R^2T ($R^2T: R^2$ =重希土類元素の1種または2種以上、 T =遷移金属元素の1種または2種以上)を主体とするY合金粉末との混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を焼結する工程とを含む希土類永久磁石の製造方法において、前記X合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比である R 比が0.94~0.99であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項8】 $R^1_2T_{14}B$ ($R^1_2T_{14}B: R^1=Y$ を含む希土類元素の1種または2種以上 (Dy は必須)、 T

=遷移金属元素の1種または2種以上、 B =ホウ素)を主体とするX合金粉末と、 R^2T ($R^2T: R^2$ =重希土類元素の1種または2種以上、 T =遷移金属元素の1種または2種以上)を主体とするY合金粉末との混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を焼結する工程とを含む希土類永久磁石の製造方法において、前記X合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比である Dy 比が0.65~0.99であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は希土類元素 R 、遷移金属元素 T 、ホウ素 B を主成分とする磁気特性に優れた希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】希土類磁石の中でも $Nd-Fe-B$ 系磁石は、磁気特性に優れていること、主成分である Nd が資源的に豊富で比較的安価であることから、需要は年々、増大している。 $Nd-Fe-B$ 系磁石の磁気特性を向上するための研究開発も精力的に行われており、近年では、高性能な $Nd-Fe-B$ 系磁石を製造する場合、各種金属粉体や組成の異なる合金粉末を混合、焼結する混合法が主流となっている。

【0003】ところで、 $Nd-Fe-B$ 系磁石は、キュリー温度が低いために、温度上昇に伴って保磁力が低下してしまうという問題がある。この問題を解決すべく、様々な試みがなされている。例えば、特公平5-10806号公報では、 Dy 、 Tb 等の重希土類元素を添加することにより $Nd-Fe-B$ 系磁石の保磁力を高めることを提案している。ところが、 Dy 、 Tb 等の重希土類元素を添加すると、保磁力が向上する一方で残留磁束密度が低下してしまうという問題が生じる。特開平6-283318号公報および特開平7-50205号公報では、 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物 (R は Y を含む希土類元素の1種または2種以上、 T は遷移金属元素の1種または2種以上)を主体とする主相と R リッチ相を主構成相とする混合法を用いた $R-T-B$ 系希土類永久磁石の製造方法において、 $R-T-B$ 系合金粉末に対する $R-T$ 系合金粉末の配合量を適宜変更することにより磁石の特性を向上させることを提案している。しかしながら、特開平6-283318号公報および特開平7-50205号公報記載の方法は、残留磁束密度を向上させる上では有効であるものの、保磁力が低下してしまうという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】また、特開平7-57913号公報では、 $R_2T_{14}B$ 系金属間化合物の面積率が95%以上である $R-T-B$ 系合金粉末に、 R 共晶の面積率が10%以下である $R-T$ 系合金粉末を8~15

wt %の範囲で添加することを提案している。特開平7-57913号公報記載の製造方法によれば、残留磁束密度の低下を抑制しつつ高い保磁力を得ることができる。しかしながら、より高い残留磁束密度を有する希土類永久磁石の製造方法が求められている。そこで、本発明は、保磁力および残留磁束密度がともに優れた希土類永久磁石の製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、混合法を用いた希土類永久磁石の製造方法において、より高い磁気特性を得るために様々な検討を行った。その結果、R-T-B系合金粉末における重希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における重希土類元素の含有量の比（以下、適宜「Dy比」という。）を変動させることより残留磁束密度Brを向上させることができることを知見した。また、もう一つのパラメータとして、R-T-B系合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比（以下、適宜「R比」という。）を用いることにより、保磁力Hcjおよび残留磁束密度Brともに優れた値を得ることができることを知見した。したがって、本発明は、 $R^1_2T_{14}B$ ($R^1_2T_{14}B : R^1 = Y$ を含む希土類元素の1種または2種以上（Dyは必須）、T=遷移金属元素の1種または2種以上、B=ホウ素）を主体とするX合金粉末と、 R^2T ($R^2T : R^2 = \text{重希土類元素の1種または2種以上、T=遷移金属元素の1種または2種以上}$)を主体とするY合金粉末との混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を焼結する工程とを含む希土類永久磁石の製造方法において、前記X合金粉末における重希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における重希土類元素の含有量の比であるDy比が0.38~0.99であり、かつ前記X合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比であるR比が0.94~1.03であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法を提供する。Dy比の減少に伴って、残留磁束密度Brが向上する傾向にあるが、Dy比が0.38未満になると、保磁力Hcjが低下してしまう。Dy比が0.99を超えると、高い保磁力Hcjを得ることができるが、その一方で残留磁束密度Brが低下してしまう。特に、Dy比を0.6~0.8、R比を0.94~0.99とした場合には、優れた磁気特性を有する希土類永久磁石を得ることができる。

【0006】本発明の希土類永久磁石の製造方法において、Y合金粉末を R^2TM 系合金とし、MとしてAl, Cu, Sn, Ga, BiおよびInのうち1種または2種以上選択することができる。特に、MとしてGaを選択した場合には、希土類永久磁石の磁気特性を向上させる上で有効である。Dyは異方性磁界が大きいので、保磁力Hcjを向上させる上で有効であることから、本発明ではX合金粉末にDyを含むことを必須としている。

特に、焼結後の磁石にDyを1~13wt%含むことにより、高い残留磁束密度Brを得ることができる。本発明の希土類永久磁石の製造方法によれば、残留磁束密度Brが1.22T以上である希土類永久磁石を得ることができる。さらに、本発明者は、焼結温度の上昇に伴い残留磁束密度Brが向上することを知見した。つまり、本発明の希土類永久磁石の製造方法によれば、1050~1130℃の温度範囲で焼結することにより、保磁力Hcjが1900kA/m以上かつ残留磁束密度Brが1.22T以上の希土類永久磁石を得ることができる。

【0007】以上の本発明では、R比およびDy比の両者を所定の値にすることを提案しているが、R比またはDy比単独でも有効である。したがって、本発明は、 $R^1_2T_{14}B$ ($R^1_2T_{14}B : R^1 = Y$ を含む希土類元素の1種または2種以上（Dyは必須）、T=遷移金属元素の1種または2種以上、B=ホウ素）を主体とするX合金粉末と、 R^2T ($R^2T : R^2 = \text{重希土類元素の1種または2種以上、T=遷移金属元素の1種または2種以上}$)を主体とするY合金粉末との混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を焼結する工程とを含む希土類永久磁石の製造方法において、前記X合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比であるR比が0.94~0.99であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法を提供する。さらにまた、本発明は、 $R^1_2T_{14}B$ ($R^1_2T_{14}B : R^1 = Y$ を含む希土類元素の1種または2種以上（Dyは必須）、T=遷移金属元素の1種または2種以上、B=ホウ素）を主体とするX合金粉末と、 R^2T ($R^2T : R^2 = \text{重希土類元素の1種または2種以上、T=遷移金属元素の1種または2種以上}$)を主体とするY合金粉末との混合粉末を得る工程と、前記混合粉末を焼結する工程とを含む希土類永久磁石の製造方法において、前記X合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比であるDy比が0.65~0.99であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について説明する。本発明は、 $R^1_2T_{14}B$ を主体とするX合金粉末と、 R^2T を主体とするY合金粉末とを混合する、いわゆる混合法を用いた希土類永久磁石の製造方法である。本発明による希土類永久磁石の製造方法は、 $R^1_2T_{14}B$ ($R^1_2T_{14}B : R^1 = Y$ を含む希土類元素の1種または2種以上（Dyは必須）、T=遷移金属元素の1種または2種以上、B=ホウ素）を主体とするX合金粉末と、 R^2T ($R^2T : R^2 = \text{重希土類元素の1種または2種以上、T=遷移金属元素の1種または2種以上}$)を主体とするY合金粉末との混合粉末を得る工程と、その混合粉末を焼結する工程とを含む。以下、詳述する。

【0009】はじめに、原料となる金属および／または

合金を配合し、溶解、凝固することにより、X合金およびY合金を得る。X合金粉末は、主として $R^1_2T_{1.4}B$ 化合物相からなる。ここで、 R^1 は、Yを含む希土類元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, YbおよびLu)の1種または2種以上であり、Dyを含有することを必須とする。Dyは異方性磁界が大きいので、保磁力 H_{cj} を向上させる上で有効である。遷移金属Tとしては従来から用いられているFe、Co、Niを用いることができる。これらの中では、焼結性の点からFe、Coが望ましく、特に磁気特性の点からFeを主体とすることが望ましい。Y合金粉末は、 R^2 とTとを主成分とする。ここで、 R^2 は、重希土類元素の1種または2種以上であり、特にDyを含むことが好ましい。本明細書において、「 R^2T 」とは、 R^2 とTとが1:1であることを意味するものではなく、 R^2 とTとを主成分とする合金であることを意味する。また、後述する「 R^2TM 」についても、 R^2 とTとMとが1:1:1であることを意味するものではなく、 R^2 とTとMとを主成分とする合金であることを意味する。なお、本発明において、重希土類元素とはGd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Yをいう。X合金粉末がホウ素Bを含むのに対し、Y合金粉末にはホウ素Bは含まれない。Y合金粉末は焼結後に主相となる $R^1_2T_{1.4}B$ 相を取り囲む粒界相として機能するものであって本質的にホウ素Bを含む必要がないため、およびY合金粉末にホウ素Bを添加しないことによって焼結性が向上するためである。

【0010】本発明において、組成は目的に応じ選択すればよいが、磁気特性に優れた希土類永久磁石を得るためには、焼結後の磁石組成において軽希土類元素:17~37重量%、重希土類元素:1~13重量%、ホウ素B:0.5~4.5重量%、遷移金属元素T:51~74重量%となるような配合組成とすることが望ましい。より望ましくは、軽希土類元素が20~30重量%、重希土類元素が3~10重量%、ホウ素Bが0.9~1.2重量%、遷移金属元素Tが60~74重量%である。また、Mを加えて R^1TM とする場合には、焼結後の磁石組成においてMが0.03~1重量%、より望ましくは0.1~0.7重量%となるようにすればよい。Mとしては、Al、Cu、Sn、Ga、Bi、Inの中から1種または2種以上を選択することができる。この中で特に好ましいのはGaである。MとしてGaを選択した場合には、高い保磁力 H_{cj} および残留磁束密度 B_r を得ることができるとともに、焼結性も向上する傾向がある。希土類永久磁石の磁気特性は組成依存性が非常に強く、上記の範囲を外れた領域では、本発明を適用しても優れた磁気特性を得ることが困難である。

【0011】原料金属を真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し鑄造することにより、X合金およびY合金を得る。原料金属としては、純希土類元素

あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用することができる。得られたインゴットは、凝固偏析がある場合は必要に応じて溶体化処理を行う。その条件は真空またはAr雰囲気下、700~1500℃領域で1時間以上保持すれば良い。X合金粉末とY合金粉末との混合粉末を得る方法としては、大きく二通りの方法がある。第一の方法としては、X合金の鑄塊とY合金の鑄塊をそれぞれ単独で粉碎し、X合金粉末とY合金粉末とした後、両者を混合する方法がある。第二の方法としては、X合金の鑄塊とY合金の鑄塊を1つの粉碎機に入れて、両合金を粉碎しつつ混合する方法がある。本明細書においては第一の方法を用いたものとして、以下の説明を行う。

【0012】粉碎工程には、粗粉碎工程と微粉碎工程とがある。まず、X合金の鑄塊とY合金の鑄塊を、それぞれ粒径数百 μm 程度になるまで粗粉碎する。粗粉碎は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行うことが望ましい。粗粉碎性を向上させるために、水素を吸蔵させた後、粗粉碎を行うことが効果的である。粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。微粉碎は、主にジェットミルが用いられ、粒径数百 μm 程度の粗粉碎粉末が、平均粒径3~5 μm になるまで行われる。ジェットミルは、高圧の不活性ガス(例えば窒素ガス)を狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粉体の粒子を加速し、粉体の粒子同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉碎する方法である。

【0013】微粉碎工程においてそれぞれ微粉碎されたX合金粉末とY合金粉末とを、窒素雰囲気中で混合する。X合金粉末とY合金粉末との混合比率は、重量比で90:10~97:3程度とすればよい。微粉碎時に、ステアリン酸亜鉛等の添加剤を0.01~0.3wt%程度添加することにより、配向度の高い微粉を得ることができる。次いで、X合金粉末およびY合金粉末からなる混合粉末を、電磁石に抱かれた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中成形する。この磁場中成形は、110~130kA/mの磁場中で、130~160MPa前後の圧力で行えばよい。

【0014】磁場中成形後、その成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉碎方法、粒度と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、1050~1130℃で1~5時間程度焼結すればよい。焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。この工程は、保磁力 H_{cj} を制御する重要な工程である。時効処理を二段に分けて行う場合には、800℃近傍、600℃近傍での熱処理が有効である。800℃近傍での熱処理を焼結後に行うと、保磁力 H_{cj} が増大するため、混合法においては特に有効である。また、600℃近傍の熱処理で保磁力 H_{cj} が大きく増加するため、時効処理を一段で行う場合には、6

00℃近傍の時効処理を施すとよい。

【0015】

【実施例】次に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

（実施例1）原料金属をAr雰囲気中で高周波溶解することにより、X合金およびY合金を調整し、X合金およびY合金を以下の条件にて粉碎した。微粉碎後の粒径は3～5μmである。得られた微粉を窒素雰囲気中にて混合し、磁場中成形および焼結を以下の条件にて行った。次いで以下の条件で二段時効処理を施し、試料No.1～4および比較例1～4を得た。X合金粉末およびY合金粉末の組成、X合金粉末およびY合金粉末の配合比、焼結後の磁石の組成は、表1に示す通りである。なお、表1中、「Dy比」とは、X合金粉末における重希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における重希土類元素の含有量の比をいう。また、表1中、「R比」とは、X合金粉末における希土類元素の含有量と焼結後の磁石組成における希土類元素の含有量の比をいう。試料No.1～4および比較例1～4について、保磁力H_{cj}と残

留磁束密度B_rをB-Hトレーサーにより測定した。その結果を表1に示す。また、試料No.1～3、比較例1、2のDy比と残留磁束密度B_rとの関係について、図1に示す。

粗粉碎：ブラウンミル使用（水素吸蔵後、窒素雰囲気中にて行った。）

微粉碎：ジェットミル使用（高圧窒素ガス雰囲気中にて行った。）

粉碎時添加剤：ステアリン酸亜鉛0.1wt%

10 焼結条件：試料No.1、3、4＝1070℃×4時間

試料No.2＝1110℃×4時間

比較例1、3、4＝1110℃×4時間

比較例2＝1070℃×4時間

磁場中成形条件：120kA/mの磁場中で147Mpaの圧力で成形

二段時効処理：850℃×1時間、540℃×1時間

【0016】

【表1】

No.	X合金/ Y合金	Nd	Dy	Pr	Fe	Co	Cu	Al	Ga	B	Dy比	R比	Hcj (kA/m)	Br (T)	焼結温度 (°C)
1	X合金	28.61	2.41	-	67.75	-	-	-	0.18	1.05	-	-	1843	1.290	1070
	Y合金	-	47.5	-	37.72	9.87	1.54	0.31	3.26	-	0.517	0.974	-	-	-
2	配合組成	27.180	4.885	-	68.246	0.484	0.077	0.187	0.163	0.998	-	-	-	-	-
	X合金	28.35	2.46	-	67.87	-	-	-	0.21	1.11	-	-	1984	1.227	1110
3	Y合金	-	39.93	-	52.71	4.97	0.78	0.39	1.22	-	0.388	0.971	-	-	-
	配合組成	25.515	8.207	-	68.354	0.497	0.078	0.228	0.122	0.999	-	-	-	-	-
4	X合金	26.3	4.9	-	67.59	-	-	-	0.19	1.02	-	-	2086	1.210	1070
	Y合金	-	47.5	-	37.72	9.87	1.54	0.31	3.26	-	0.697	0.975	-	-	-
4	配合組成	24.985	7.030	-	68.086	0.484	0.077	0.196	0.163	0.969	-	-	-	-	-
	X合金	28.4	2.8	-	67.94	-	-	-	-	1.08	-	-	1802	1.342	1070
比較例1	Y合金	28	16	-	56	-	-	-	-	-	0.795	0.979	-	-	-
	配合組成	28.380	3.270	-	67.343	-	-	-	-	1.007	-	-	-	-	-
比較例2	X合金	26	2	-	70.9	-	-	-	-	1.1	-	-	1740	1.200	1110
	Y合金	20	40	-	40	-	-	-	-	-	0.324	0.888	-	-	-
比較例3	配合組成	25.34	6.180	-	67.501	-	-	-	-	0.978	-	-	-	-	-
	X合金	23.8	7.2	-	67.12	0.49	0.06	0.18	0.13	1	-	-	2101	1.150	1070
比較例4	Y合金	53.51	-	-	38.76	-	-	-	0.13	7.6	-	-	-	-	-
	配合組成	24.442	7.044	-	68.509	0.479	0.078	0.179	0.291	0.978	-	-	-	-	-
比較例5	X合金	29.8	3.2	0.2	65.46	-	-	-	-	1.34	-	-	-	-	-
	Y合金	24	2.4	0.2	73.4	-	-	-	-	-	1.087	1.052	1680	1.321	1110
比較例6	配合組成	28.350	3.000	0.200	67.445	-	-	-	-	1.005	-	-	-	-	-
	X合金	25.8	6.55	0.22	66.1	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-	-
比較例7	Y合金	21	5.13	0.11	73.76	-	-	-	-	-	1.057	1.051	1930	1.168	1110
	配合組成	24.800	6.185	0.193	68.014	-	-	-	-	0.938	-	-	-	-	-

【0017】表1に示すように、焼結後の磁石におけるDy量がほぼ等しい試料No.2 (Dy量6.207)と比較例1 (Dy量6.18)とを比較すると、試料No.2は保磁力Hcjが1984 kA/m、残留磁束密度Brが1.227 Tと、ともに良好な値を示しているのに対し、比較例1では保磁力Hcjが1740 kA/m、残留磁束密度Brが1.2 Tと、特に保磁力Hcjが低い値となっている。次に、Dy量がほぼ等しい試料No.3 (Dy量7.030)と比較例2 (Dy量7.044)とを比較すると、試料No.3は保磁力Hcjが2086 kA/m、残留磁束密度Brが1.21 Tと、ともに良好な値を示しているのに対し、比較例2では保磁力Hcjが2101 kA/m、残留磁束密度Brが1.15 Tと、残留磁束密度Brが低下してしまう。こ

で、比較例1のDy比は0.324、比較例2のDy比は1.022である。次に、試料No.1 (Dy量4.665)と比較例1 (Dy量6.18)とを比較すると、比較例1の保磁力Hcjは1740 kA/mであるのに対し、試料No.1では比較例1よりもDy量が大幅に少ないにも拘わらず、1843 kA/mという良好な保磁力Hcjを得ている。また、比較例1の残留磁束密度Brは1.2 Tであるのに対し、試料No.1の残留磁束密度Brは1.29 Tと、比較例1の残留磁束密度Brを大きく上回っている。つまり、Dy比が0.517である試料No.1の方が、Dy比が0.324である比較例1よりも高い保磁力Hcjおよび残留磁束密度Brを示している。よって、Dy比が残留磁束密度Brおよび保磁力Hcjに影響を及ぼしており、Dy比が所定の範

匪外となると、残留磁束密度 B_r もしくは保磁力 H_{c_j} が低下するといえる。以上の結果から、 Dy 比を0.38~0.99とすることにより、良好な保磁力 H_{c_j} および残留磁束密度 B_r を得ることができることがわかった。具体的には、 Dy 比が0.38~0.9の範囲にある試料No.1~4は、いずれも1800kA/m以上の保磁力 H_{c_j} および1.21T以上の残留磁束密度 B_r を得ている。

【0018】次に、表1のR比の欄に着目する。焼結後の磁石における Dy 量がほぼ等しい試料No.2と比較例1、4とを比較すると、R比が0.888の場合（比較例1）には、残留磁束密度 B_r は1.2Tと良好であるものの、保磁力 H_{c_j} は1740kA/mと低い値を示している。また、R比が1.051の場合（比較例4）には、保磁力 H_{c_j} は1930kA/mと高い値を示しているが、その一方で残留磁束密度 B_r は1.169Tと低い値を示している。これに対し、R比が0.971である場合（試料No.2）は、1800kA/m以上の保磁力 H_{c_j} および1.21T以上の残留磁束密度 B_r を得ており、保磁力 H_{c_j} および残留磁束密度 B_r ともに良好な値を示していることが注目される。また、R比が0.979である試料No.4（ Dy 量3.270）とR比が1.052である比較例3（ Dy 量3.000）とを比較しても、R比が0.979である試料No.4の方が、R比が1.052である比較例3よりも良好な保磁力 H_{c_j} および残留磁束密度 B_r を示している。よって、良好な保磁力 H_{c_j} および残留磁束密度 B_r を得るためには、R比も一つのパラメータであるといえる。以上の結果から、R比を0.94~1.03、さらには0.94~0.99とすることにより、良好な保磁力 H_{c_j} および残留磁束密度 B_r を得ることができることがわかった。また、本発明において、X合金粉末は Dy

を含むことを必須の要件としているが、望ましい Dy 量としては、焼結後の磁石組成に Dy が1~13wt%程度、さらには3~10wt%程度含まれていればよい。

【0019】（実施例2）焼結温度の変動に伴う磁気特性の変化を確認するために行った実験を、実施例2として説明する。実施例1と同様の条件でX合金粉末およびY合金粉末を調整し、粉碎、混合、磁場中成形を行った。磁場中成形後の成形体を1070℃、1090℃、1110℃でそれぞれ4時間焼結した後、実施例1と同様の条件で二段時効処理を施し、試料No.5~13および比較例5~7を得た。X合金粉末およびY合金粉末の組成、X合金粉末およびY合金粉末の配合比、焼結後の磁石の組成は、表2に示す通りである。ここで、試料No.5~7は Dy 比0.396、R比0.971、試料No.8~10は Dy 比0.641、R比0.973、試料No.11~13は Dy 比0.738、R比0.974、比較例5~7は Dy 比1.0、R比1.0である。試料No.5~13および比較例5~7について、保磁力 H_{c_j} と残留磁束密度 B_r をB-Hトレーサーにより測定した。その結果を表3に示す。また、試料No.5~13および比較例5~7の焼結温度と残留磁束密度 B_r との関係について、図2に示す。図2中、曲線（a）は Dy 比0.396、R比0.971の場合（試料No.5~7）の焼結温度と残留磁束密度 B_r との関係を示している。同様に、曲線（b）は Dy 比0.641、R比0.973の場合（試料No.8~10）、曲線（c）は Dy 比0.738、R比0.974の場合（試料No.11~13）、曲線（d）は Dy 比1.0、R比1.0の場合（比較例5~7）の焼結温度と残留磁束密度 B_r との関係を示している。

【0020】

【表2】

No.		X合金/ Y合金	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Al	Sn	B	Dy比	R比
5~7	X合金	90:10	28.35	2.46	67.87	-	-	0.21	-	1.11	0.396	0.971
	Y合金		-	39.93	52.71	4.97	0.78	0.39	1.22	-		
	配合組成		25.515	6.207	66.354	0.497	0.078	0.228	0.122	0.999		
8~10	X合金	95:5	28.99	3.94	67.83	-	-	0.2	-	1.04	0.641	0.973
	Y合金		-	48.05	38.04	9.59	1.47	0.42	2.43	-		
	配合組成		25.641	6.146	66.338	0.480	0.074	0.211	0.122	0.988		
11~13	X合金	97:3	26.4	4.52	67.87	-	-	0.19	-	1.02	0.738	0.974
	Y合金		-	58.05	19.31	15.79	2.58	0.43	3.84	0		
	配合組成		25.608	6.128	66.413	0.474	0.077	0.197	0.115	0.989		
比較例 5~7	X合金	100:0	25.49	6.28	66.35	0.49	0.08	0.18	0.13	1	1.000	1.000
	Y合金		-	-	-	-	-	-	-	-		
	配合組成		25.49	6.28	66.35	0.49	0.08	0.18	0.13	1		

【0021】

* * 【表3】

No.	Dy比	R比	H _{cj} (kA/m)	Br(T)	焼結温度 (°C)
5	0.396	0.971	2062	1.147	1070
6			2013	1.203	1090
7			1984	1.227	1110
8	0.641	0.973	2017	1.238	1070
9			1995	1.239	1090
10			1973	1.239	1110
11	0.738	0.974	2061	1.233	1070
12			2039	1.234	1090
13			1987	1.242	1110
比較例5	1.000	1.000	2090	1.203	1070
比較例6			2069	1.213	1090
比較例7			1998	1.216	1110

【0022】表3に示すように、焼結温度の上昇に伴い、保磁力 H_{cj} が減少する傾向がある。試料No.5~7は同一のDy比およびR比であるが、焼結温度が1070℃（試料No.5）、1090℃（試料No.6）、1110℃（試料No.7）と上昇するにつれて、保磁力 H_{cj} は2062kA/m（試料No.5）、2013kA/m（試料No.6）、1984kA/m（試料No.7）と減少する。この傾向は、試料No.8~10、試料No.11~13、比較例5~7についても同様である。これに対し、表3および図2に示すように、焼結温度の上昇に伴い、残留磁束密度 B_r は向上する傾向がある。つまり、Dy比が0.738およびR比が0.974である試料No.11~13（図2

曲線（c））において、焼結温度が1070℃（試料No.11）から1110℃（試料No.13）になると、残留磁束密度 B_r は1.233Tから1.242Tまで向上する。

【0023】次に、試料No.5~7（Dy比0.396、R比0.971）と、比較例5~7（Dy比1.0、R比1.0）との比較を行う。図2に示したように、焼結温度が1070℃の場合には、試料No.5（曲線（a））よりも比較例5（曲線（d））の方が高い残留磁束密度 B_r を示す。ところが、焼結温度が1110℃になると、比較例7（曲線（d））の残留磁束密度 B_r が1.216Tであるのに対し、試料No.7（曲線（a））の残留磁束密度 B_r は1.227Tまで向上す

る。つまり、図2から明らかなように、Dy比が1.0以上になると、焼結温度を上昇させても、1.22T以上の残留磁束密度Brを得ることが困難であるといえる。

【0024】また、Dy比が0.641、R比が0.973である試料No.8~10（曲線（b））、およびDy比が0.738、R比が0.974である試料No.11~13（曲線（c））については、いずれも1.23T以上の優れた残留磁束密度Brを示していることが注目される。ここで、試料No.8~10のR比は0.973であり、試料No.11~13のR比は0.974であるから、両者のR比はほぼ等しい。ところが、図2を見ると、曲線（b）で示す試料No.8~10（Dy比0.641）の方が曲線（c）で示す試料No.11~13（Dy比0.738）よりも安定して高い残留磁束密度Brを示していることから、R比よりもDy比の方が残留磁束密度Brに及ぼす影響が大きい。以上の結果から、焼結温度に伴って残留磁束密度Brが向上する傾向があること、また、Dy比を0.38~0.99程度とすることにより、1.22T以上の良好な残留磁束密度Brを得ることができることがわかった。

【0025】（実施例3）実施例1および2により、Dy比を0.38~0.99、R比を0.94~0.99とすることにより、良好な保磁力Hcjおよび残留磁束密度Brを得ることができることが明らかとなった。Dy比およびR比の好ましいコンビネーション、すなわち、良*

* 好な保磁力Hcjおよび残留磁束密度Brを得るためにDy比およびR比をどのように組み合わせるべきかを確認するために行った実験を、実施例3として説明する。実施例1と同様の条件でX合金およびY合金を調整し、粉碎、混合、磁場中成形を行った。磁場中成形後の成形体を1090℃、1110℃でそれぞれ4時間焼結した後、実施例1と同様の条件で二段時効処理を施し、試料No.14~18および比較例8、9を得た。X合金粉末およびY合金粉末の組成、X合金粉末およびY合金粉末の配合比、焼結後の磁石の組成は、表4に示す通りである。試料No.14~18および比較例8、9について、保磁力Hcjと残留磁束密度Brを実施例1と同様の条件でB-Hトレーサーにより測定した。その結果を表5に示す。なお、比較の便宜のために、表5には、実施例1および2で得た試料No.1~13、比較例1~7のDy比、R比、保磁力Hcj、残留磁束密度Brについても示している。以下、試料No.1~18、比較例1~9を用いて、Dy比およびR比の好ましいコンビネーションについての検討を行う。なお、試料No.1~18、比較例1~9のうち、保磁力Hcjが1800kA/m以上、かつ残留磁束密度Brが1.16T以上のもの（試料No.5および比較例1~3以外は全て該当）については、図3に示す。

【0026】

【表4】

No.		X合金/Y合金	Nd	Dy	Fe	Co	Cu	Al	Sn	Ga	B	Dy比	R比
14, 15	X合金	93.2:6.8	26.41	3.54	68.88	-	-	0.12	-	-	1.05	0.572	0.942
	Y合金		14.55	42.21	32.46	7.2	1.07	0.17	2.34	-	-		
	配合組成		25.596	8.194	68.381	0.484	0.073	0.123	0.161	-	0.978		
16, 17	X合金	93.2:6.8	26.21	4.64	67.91	-	-	0.17	-	-	1.07	0.733	0.973
	Y合金		14.29	29.23	45.57	7.34	1.09	0.14	2.34	-	-		
	配合組成		25.392	6.328	66.375	0.504	0.075	0.168	0.161	-	0.997		
18	X合金	95:5	26.87	3.85	68.05	-	-	0.2	-	-	1.03	0.638	0.973
	Y合金		-	47.5	37.72	9.67	1.54	0.31	-	3.28	-		
	配合組成		25.527	8.033	66.531	0.484	0.077	0.206	-	0.163	0.979		
比較例8,9	X合金	82.4:17.6	29.79	-	68.85	-	-	0.15	-	-	1.21	0.000	0.943
	Y合金		4.53	35.45	56.03	2.8	0.42	0.14	0.63	-	-		
	配合組成		25.332	6.256	66.588	0.484	0.074	0.148	0.111	-	0.998		

【0027】

【表5】

No.	Dy比	R比	H _{cj} (kA/m)	Br(T)	焼結温度 (°C)
1	0.517	0.974	1843	1.280	1070
2	0.396	0.971	1984	1.227	1110
3	0.697	0.975	2086	1.210	1070
4	0.795	0.979	1802	1.342	1070
5	0.396	0.971	2062	1.147	1070
6			2013	1.203	1090
7			1984	1.227	1110
8	0.641	0.973	2017	1.238	1070
9			1995	1.239	1090
10			1973	1.239	1110
11	0.738	0.974	2081	1.233	1070
12			2039	1.234	1090
13			1987	1.242	1110
14	0.572	0.942	1958	1.221	1090
15			1932	1.243	1100
16	0.733	0.973	2004	1.238	1090
17			1978	1.241	1100
18	0.638	0.973	2022	1.260	1090
比較例1	0.324	0.888	1740	1.200	1110
比較例2	1.022	0.885	2101	1.150	1070
比較例3	1.067	1.052	1680	1.321	1110
比較例4	1.057	1.051	1930	1.169	1110
比較例5	1.000	1.000	2090	1.203	1070
比較例6			2069	1.213	1090
比較例7			1998	1.216	1110
比較例8	0.000	0.943	1929	1.169	1090
比較例9			1892	1.230	1110

【0028】図3を見ると、保磁力H_{cj}が1900 kA/m以上、かつ残留磁束密度B_rが1.22 T以上の比較例は存在しないことがわかる。これに対し、試料No. 2、7～18はいずれも1900 kA/m以上の保磁力H_{cj}、および1.22 T以上の残留磁束密度B_rを示している。とりわけ、試料No. 8～13、16～18については1950 kA/m以上の保磁力H_{cj}、および1.23 T以上の残留磁束密度B_rを示していることが注目される。ここで、試料No. 8～13、16～18のDy比およびR比に着目すると、試料No. 8～10はDy比0.641、R比0.973、試料No. 11～13はDy比0.738、R比0.974、試料No. 16、17はDy比0.733、R比0.973、試料No. 18はDy比0.638、R比0.973となっている。この傾向から、Dy比を0.5～0.99、さらには0.6～0.9、より好ましくは0.6～0.8とし、かつR比を0.8～0.99、さらには0.94～0.99とすることにより、優れた保磁力H_{cj}および残留磁束密度B_rを得ることができるといえる。

【0029】次に、焼結温度が1090℃である試料No. 6、9、12、14、16、18、比較例6、8の保磁力H_{cj}および残留磁束密度B_rを図4に示す。図

4に示したように、試料No. 9、12、16、18が特に優れた保磁力H_{cj}および残留磁束密度B_rを示しており、保磁力H_{cj}については約2000 kA/m以上の値を得ている。しかも、この良好な保磁力H_{cj}を保ちつつ、試料No. 9、12、16、18はいずれも1.23 T以上の残留磁束密度B_rを示していることが注目される。次に、試料No. 18と試料No. 9の比較を行う。図4では、試料No. 18は試料No. 9の右上に位置しており、試料No. 18の方が試料No. 9よりも高い保磁力H_{cj}および残留磁束密度B_rを得ている。ところが、表5に示したように、試料No. 18のDy比は0.638、R比は0.973、試料No. 9のDy比は0.641、R比は0.973と、両者のDy比およびR比はほぼ等しい。ここで、表2および4を見ると、試料No. 18はGaを含むのに対し、試料No. 9はGaを含まずにSnを含む。試料No. 18と試料No. 9の他の組成がほぼ等しいことから、MとしてGaを選択した場合には、保磁力H_{cj}および残留磁束密度B_rを向上させる上で有効であるといえる。

【0030】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、保磁力および残留磁束密度がともに優れた希土類永久磁

石の製造方法を提供することができる。

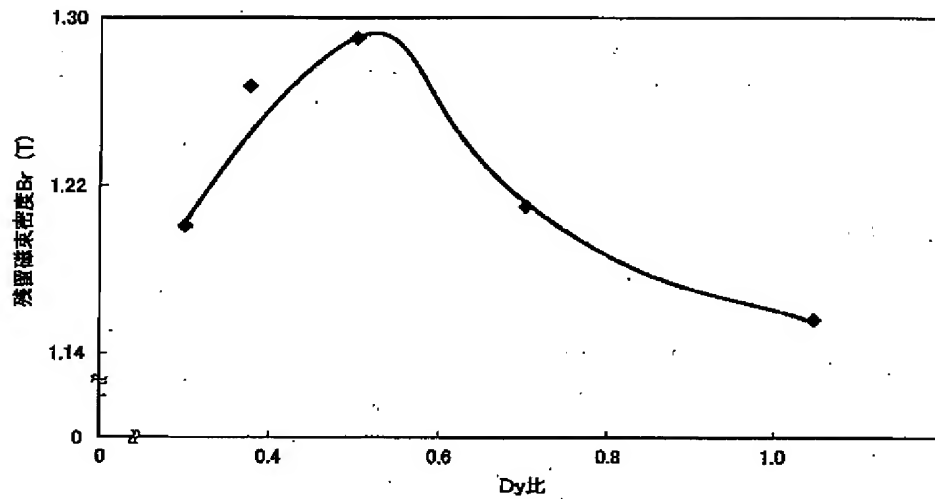
【図面の簡単な説明】

【図1】 試料No.1～3、比較例1、2のDy比と残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

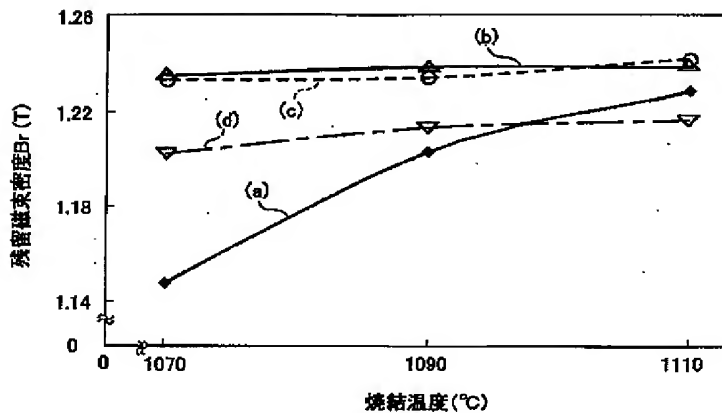
【図2】 試料No.5～13および比較例5～7の焼結温度と残留磁束密度Brとの関係を示すグラフである。

*

【図1】



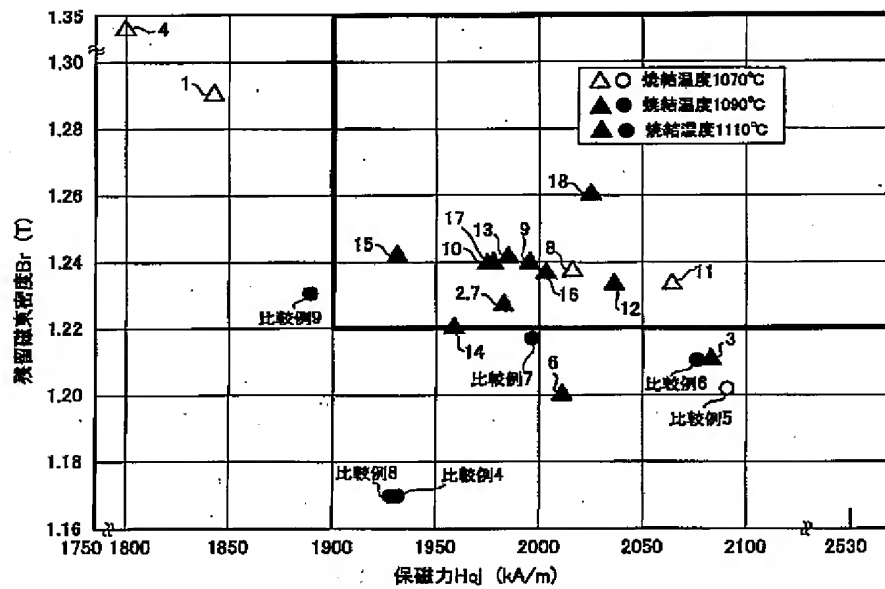
【図2】



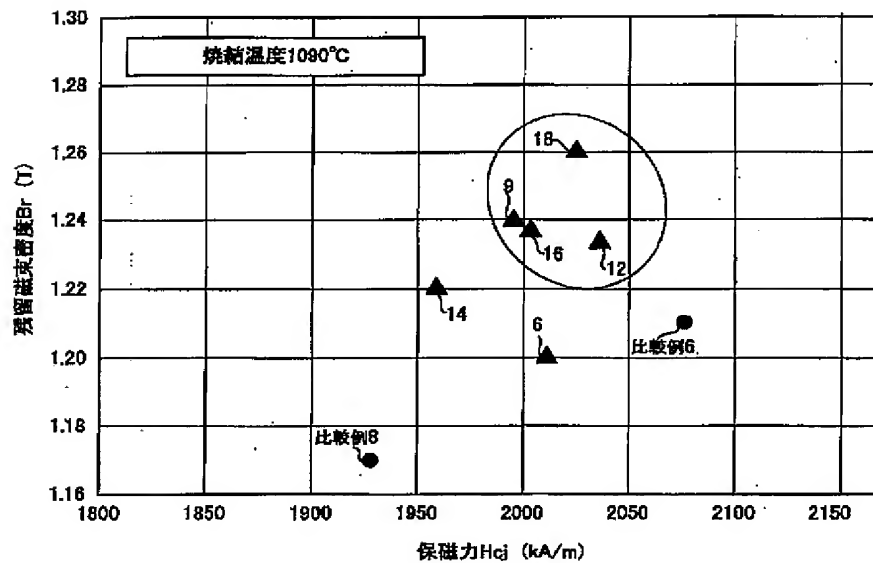
*【図3】 試料No.1～4、6～18、比較例4～9の保磁力Hcjおよび残留磁束密度Brを示すグラフである。

【図4】 焼結温度が1090℃である試料No.6、9、12、14、16、18、比較例6、8の保磁力Hcjおよび残留磁束密度Brを示すグラフである。

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 中根 誠
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー
ディーケー株式会社内

Fターム(参考) 4K018 AA08 AA11 AA27 BA04 BA05
BA18 BC12 CA04 KA45
5E040 AA04 AA19 BD01 CA01 NN01
NN12 NN13